

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 142 830 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
10.10.2001 Patentblatt 2001/41(51) Int Cl.7: C01B 13/34, C01G 25/02,  
C01G 23/07, C01F 7/30

(21) Anmeldenummer: 00107237.0

(22) Anmeldetag: 03.04.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: Degussa AG  
40474 Düsseldorf (DE)

- Hennig, Thomas, Dr.  
63571 Gelnhausen (DE)
- Katusic, Stipan  
65779 Kelkheim (DE)
- Krämer, Michael  
63477 Maintal (DE)
- Michael, Günther, Dr.  
63791 Karlstein (DE)
- Varga, Goeffrey J.  
63579 Freigericht (DE)

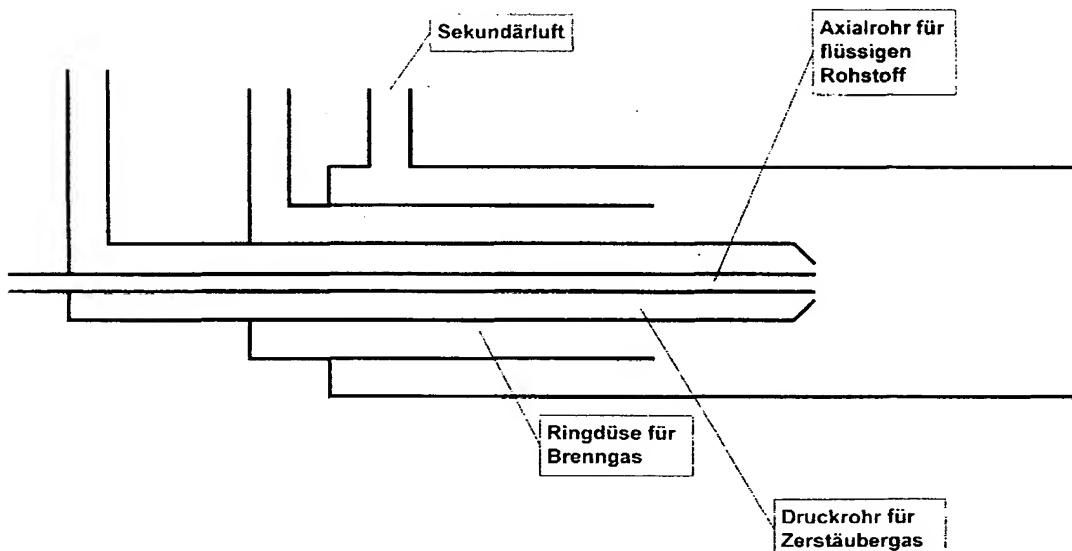
(72) Erfinder:  
• Gutsch, Andreas, Dr.  
63691 Ranstadt (DE)

(54) Nanoskalige pyrogene Oxide, Verfahren zur deren Herstellung und die Verwendung dieser Oxide

(57) Nanoskalige pyrogene Oxide und/oder Mischoxide mit einer BET-Oberfläche zwischen 1 und 600 m<sup>2</sup>/g und einem Chloridgehalt von weniger als 0,05 Gew-% werden hergestellt, in dem man metallorganische

und/oder metalloidorganische Stoffe bei Temperaturen oberhalb 200 °C in die Oxide umwandelt.

Die Oxide können als Poliermittel in der Elektronik-industrie (CMP) eingesetzt werden.



Figur 2

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft nanoskalige pyrogen hergestellte Oxide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

5 [0002] Es ist bekannt, pyogene Oxide durch Flammenhydrolyse von verdampfbaren Metallchloriden, beziehungsweise aus Metalloidchloriden, zu erzeugen (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 44 (1982)).

10 [0003] Diese derartig hergestellten Produkte haben den Nachteil, dass sie, besonders bei basischen Oxiden, hohe Chloridgehalte aufweisen, weil sie nur sehr unvollständig entsäuert werden können. Dabei sind folgende Chloridgehalte bei verschiedenen Oxiden typisch: Titandioxid: ca. 3000 ppm, Aluminiumoxid: ca. 5000 ppm und Zirkonoxid: ca. 6000 ppm.

[0004] Eine stärkere Temperaturerhöhung während der Entsäuerung ist nicht möglich, weil dies eine zu starke thermische Belastung darstellen und zu einem unerwünschten Oberflächenverlust führen würde.

15 [0005] Andererseits ist es wünschenswert, dass das Chlorid weitestgehend entfernt wird, weil dieser Restgehalt an Chlorid zu Korrosionsproblemen bei der Anwendung der Oxide führt.

[0006] Ferner hat das bekannte Verfahren zur Herstellung der pyrogenen Oxide den Nachteil, dass zum Beispiel beim Aluminiumchlorid oder beim Zirkontetrachlorid sehr hohe Verdampfungstemperaturen angewendet werden müssen, um die Ausgangsstoffe in die Gasphase überführen zu können. Diese Verdampfungsbedingungen stellen an die Materialien der Produktionsanlagen äußerst hohe und damit sehr kostenintensive Ansprüche.

20 [0007] Es besteht somit die Aufgabe, nanoskalige, pyogene Oxide mit einem geringen Chloridgehalt und einer BET-Oberfläche zwischen 1 und 600 m<sup>2</sup>/g herzustellen, wobei diese Nachteile nicht auftreten.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind nanoskalige pyrogen hergestellte Oxide und/oder Mischoxide von Metallen und/oder Metalloiden, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie eine BET-Oberfläche zwischen 1 und 600 m<sup>2</sup>/g und einen Gesamtchloridgehalt von weniger als 0,05 %, vorzugsweise weniger als 0,02 Gew.-%, aufweisen.

25 [0009] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der nanoskaligen pyrogen hergestellten Oxide und/oder Mischoxide von Metallen und/oder Metalloiden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man metallorganische und/oder metalloidorganische Stoffe, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, gegebenenfalls in einer Flamme, bei Temperaturen oberhalb von 200 °C in die Oxide umwandelt.

30 [0010] Die Edukte können metalloid- und/oder metallorganische Reinstoffe oder beliebige Mischungen derselben darstellen oder als Lösungen in organischen Lösungsmitteln zum Einsatz kommen.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren ist schematisch in Figur 1 dargestellt.

[0012] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können zum Beispiel die folgenden Oxide hergestellt werden:

Pyrogen hergestelltes Zirkonoxid mit einem Chlorid-Gehalt von weniger als 0,05 Gew.-%.

35 Pyrogen hergestelltes amorphes Aluminiumoxid.

Pyrogen hergestelltes alpha Aluminiumoxid.

Pyrogen hergestelltes Titandioxid mit Rutile-Struktur.

40 [0013] Geeignete metallorganische und/oder metalloidorganische Verbindungen können in flüssiger Form als sehr fein verteiltes Spray einem Hochtemperatur-Reaktionsraum zugeführt werden, wobei in dem Hochtemperatur-Reaktionsraum, der vorzugsweise als geschlossenes Strömungsrohr ausgebildet ist, bei Temperaturen oberhalb von 200 °C die Partikelbildung erfolgen kann, wobei als Trägergas dem Hochtemperatur-Reaktionsraum inerte oder reaktive Gase zusätzlich zugeführt werden können und die Gewinnung der Pulver durch bekannte Methoden der Gas-Feststofftrennung mittels Filter, Zyklon, Wäscher oder anderen geeigneten Abscheidern erfolgen kann.

45 [0014] Hierzu können Lösungen von metallorganischen und/oder metalloid-organischen Stoffen (Precursor) in organischen Lösungsmitteln oder auch die reinen Stoffe (Precursor), gegebenenfalls in einer Flamme, bei höheren Temperaturen, gegebenenfalls oberhalb 200 °C, zu den Oxiden umgewandelt werden.

50 [0015] Als Precursor können Verbindungen des Typs MeR eingesetzt werden, wobei R einen organischen Rest, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, oder die entsprechende Alkoxyvarianten oder auch ein Nitration darstellt, und Me ein Metall oder ein Metalloid, wie beispielsweise Si, Ti, Ce, Al, Zr, Y, B, Ge, W, Nb, In, Sb, Zn, Sn, Fe, Mn, Mg, V, Ni, Cu, Au, Ag oder Pt, bedeutet.

[0016] Als Lösungsmittel können organische Lösungsmittel, wie Alkohole, wie zum Beispiel Propanol, n-Butanol, iso-Propanol, und/oder Wasser eingesetzt werden.

[0017] Der Precursor kann mit einem Druck von 1 bis 10000 bar, bevorzugt von 2 bis 100 bar zugeführt werden.

55 [0018] Die Zerstäubung des Precursors kann mittels Ultraschallvernebler durchgeführt werden.

[0019] Die Temperatur kann mindestens 200 °C für amorphe Teilchen und kompakte Kugeln betragen.

[0020] Bei einer Temperatur von 1800 °C bis 2400 °C können feine Teilchen erzielt werden.

[0021] Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die Precursor nicht gasförmig, sondern flüssig in

die Brennkammer eingeführt werden können. Dabei kann durch mindestens eine Einstoffdüse bei Drücken bis zu 10000 bar ein sehr feines Tropfenspray (mittlere Tropfengröße je nach Druck in der Düse zwischen <1 - 500 µm) erzeugt werden, welches dann verbrennt und dabei das Oxid als Feststoff erzeugt.

[0022] Weiterhin kann mindestens eine Zweistoffdüse bei Drücken bis zu 100 bar eingesetzt werden.

5 [0023] Die Tropfenerzeugung kann durch Verwendung einer oder mehrerer Zweistoffdrüsen erfolgen, wobei das bei der Zweistoffzerstäubung eingesetzte Gas reaktiv oder inert sein kann.

[0024] Bei Verwendung einer Zweistoffdüse ergibt sich der Vorteil, dass die Tropfen mit einem Gasstrahl erzeugt werden. Dieser Gasstrahl kann Sauerstoff oder Stickstoff, oder andere reaktive Gase der Formel (MeCl<sub>x</sub>, wie zum Beispiel Siliziumtetrachlorid (Me entspricht einem Metall oder Metalloid), H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) enthalten. Dadurch kann eine sehr intensive Vermischung der Oxidationsmittel mit dem Precursor erreicht werden. Es ist auch eine zusätzliche Brennstoffzufuhr in unmittelbarer Umgebung der Tropfen möglich, falls der Precursor nicht reaktiv, beziehungsweise der Dampfdruck des Precursor nicht hoch genug ist, um eine schnelle Reaktion zu gewährleisten.

10 [0025] Durch die Verwendung von metallorganischen Precursoren in Lösungsmitteln können homogene Lösungsmittelgemische aus verschiedenen Verbindungen der Formel MeR (Precursor) in beliebigen Konzentrationsverhältnissen einfach hergestellt und bevorzugt in flüssiger Form einer Flamme zugeführt werden, um die entsprechenden chloridarmen pyrogenen Mischoxide zu erhalten. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Mischoxide, die vorher wegen stark unterschiedlichem Verdampfungsverhalten der Rohstoffe schlecht, beziehungsweise nicht synthetisierbar waren, leicht zugänglich.

15 [0026] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass man den flüssigen Precursor nicht nur mit anderen flüssigen Precursoren mischen kann, sondern gegebenenfalls auch feine Partikel, wie zum Beispiel pyrogene Oxide, wie Aerosil, gefällte Kieselsäure, in dem Precursor dispergieren und dadurch bei der Reaktion ein Coating der in dem Precursor dispergierten Partikeln erhalten kann.

20 [0027] Die Umsetzung der Precursor zu den Oxiden kann bevorzugt in einer Knallgasflamme erfolgen. Außer Wasserstoff können weitere brennbare Gase, wie beispielsweise Methan, Propan, Ethan, eingesetzt werden.

25 [0028] Da die metallorganischen Precursoren selbst einen guten Brennstoff darstellen, ist ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin begründet, dass man auf die Stützflamme gänzlich verzichten und somit beispielsweise Wasserstoff als teuren Rohstoff einsparen kann.

[0029] Ferner ist durch Variation der Luftmenge (für die Verbrennung) und/oder durch Variation der Düsenparameter eine Einflussnahme auf die Oxideigenschaften, beispielsweise auf die BET-Oberfläche, möglich.

30 [0030] Die erfindungsgemäßen chloridarmen, pyrogen hergestellten Oxide von Metallen und/oder Metalloiden können als Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dispersionen, als Poliermaterial zum Polieren von Metall-, beziehungsweise Siliziumscheiben in der Elektronikindustrie (CMP-Anwendung), als keramischer Grundstoff, in der Kosmetikindustrie, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, in der Lackindustrie, als Farbpigment, als Wärmedämmmaterial, als Antiblocking-Mittel verwendet werden.

35 [0031] Die erfindungsgemäß verwendbare Brenneranordnung ist in der Figur 2 schematisch dargestellt.

### Beispiel 1

40 [0032] 1 l/h Zr(O-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> als 74-%-ige Lösung in n-Propanol werden unter Stickstoffdruck mit Hilfe einer Düse in das Reaktionsrohr verstäubt. Hier brennt eine Knallgasflamme aus Wasserstoff und Luft. Die Temperatur 0,5 m unterhalb der Flamme beträgt 800 bis 1000 °C. Das ZrO<sub>2</sub> wird in Filtern abgeschieden. Die Phasenanalyse ergibt als Hauptbestandteil monoklines ZrO<sub>2</sub> mit sehr geringem Cl-Gehalt. Wie die Tabelle 1 zeigt, kann durch die Variation des Düsendurchmessers und der Zerstäuberluftmenge die BET-Oberfläche beeinflusst werden.

45

Tabelle 1

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Förderrate l/h	1	1	1
Temperatur °C	800 - 1000	800 - 1000	800 - 1000
V H <sub>2</sub> m <sup>3</sup> /h	1,5	1,5	1,5
V Zerstäubergas bar	2	7	14
V Luft m <sup>3</sup> /h	13,5	16	20
Düsendurchmesser mm	1	0,8	0,8

EP 1 142 830 A1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

	<b>Versuch 1</b>	<b>Versuch 2</b>	<b>Versuch 3</b>	
5	BET-Oberfläche m <sup>2</sup> /g	18	32	79
10	Farbe	weiß	weiß	weiß
15	Cl %	0,01	0,01	0,01
20	Stampfdichte g/l	154	154	
	Phasenanalyse	Monoklin (Hauptbestandteil) Tetragonal und kubisch (Nebenbestandteil)		
	Trocknungsverlust %	0,5		
	Glühverlust %	0,0		
	pH-Wert	4,6		
	ZrO <sub>2</sub> %	97,55	97,60	
	HfO <sub>2</sub> %	2,14	2,14	

**Beispiel 2**

[0033] Aluminiumnitrat als 3 %ige (Versuch 1) oder 7,5 %ige (Versuch 2) wässrige Lösung, beziehungsweise flüssiges Aluminiumtri-sek-butylat (Versuch 3 und 4) werden mit Hilfe von Druckluft und einer Düse (Durchmesser 0,8 mm), beziehungsweise bei Versuch 2 mit einem Zerstäuber (Durchmesser 1,1mm) in das Reaktionsrohr verstäubt. Hier brennt eine Knallgasflamme aus Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoffgemisch. Die Temperatur 0,5 m unterhalb der Flamme beträgt 250 bis 1250 °C. Das Aluminiumoxid wird in Filtern abgeschieden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

	<b>Versuch 1</b>	<b>Versuch 2</b>	<b>Versuch 3</b>	<b>Versuch 4</b>	
30	Förderrate ml/h	320	230	100	120
35	Temperatur °C	650 - 250	700 - 1200	560 - 900	1150 - 1300
40	V H <sub>2</sub> m <sup>3</sup> /h	0,6	1,5	0,9	1,6
45	V Zerstäubergas Trägergas bar	1,4	0	2-Stoff-Düse 0,8 mm Durchmesser 2,3	0
50	V Luft m <sup>3</sup> /h	1,0	2,2	2,8	2,1
	BET m <sup>2</sup> /g	3,1	9	205	16
	D 50 (Cilas)	1,52	24,7	3,47	4,52
	Phase	100 % amorph	70 % alpha 30 % theta	16 % delta 84 % gamma	100 % alpha
	TEM µm	Kompakte Kugeln 0,2 - 2	Kristallite bis 4 µm	0,005-0,0010	0,002-0,050
	Cl-Gehalt %		0,018		

**Beispiel 3**

[0034] Titan-bis-(ammoniumlactato)-dihydroxid ((CH<sub>3</sub>CH(O-)CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub>) als 50 %ige wässrige Lösung wird mit Hilfe von Druckluft und einem Vernebler bei Versuch 1 bzw. bei Versuch 4 mit einer Zweistoffdüse in das Reaktionsrohr verstäubt. Bei Versuch 2 und 3 wird Titanoxysulfat (TiOSO<sub>4</sub> xH<sub>2</sub>O) als 5 %ige Lösung in iso-Propanol mit einem Vernebler in das Reaktionsrohr verstäubt. Hier brennt eine Knallgasflamme aus Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoffgemisch. Die Temperatur 0,5 m unterhalb der Flamme beträgt 740 bis 1150 °C. Das Titandioxid wird in Filtern abgeschieden. Die Daten sind in der Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	
5	Förderrate	200 ml/h	300 ml/h	310 ml/h	120 ml/h
10	Temperatur °C	740-1150	320-410	375-580	444-668
15	V H <sub>2</sub> m <sup>3</sup> /h	1,8	-	-	1,0
20	V Vernebler Trägergas bar	1,8	1,2	1,5	1,5
25	V Luft m <sup>3</sup> /h	1,3	-	-	3,5
30	BET m <sup>2</sup> /g	3,1	0,9	3,1	14
35	D 50 (Cilas)	0,92	4,09	1,20	1,5
40	Phase	100 % Rutil	100 % amorph	95 % amorph 5% Anatas	77 % Anatas 23 % Rutil
45	TEM um	0,1 - 2		0,1 - 3	bis 1

## 20 Patentansprüche

1. Nanoskalige pyrogen hergestellte Oxide und/oder Mischoxide von Metallen und/oder Metalloiden, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine BET-Oberfläche zwischen 1 und 600 m<sup>2</sup>/g und einen Gesamtchloridgehalt von weniger als 0,05 Gew.-% aufweisen.
2. Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen pyrogen hergestellten Oxiden und/oder Mischoxiden von Metallen und/oder Metalloiden gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man metallorganische und/oder metalloidorganische Stoffe, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, gegebenenfalls in einer Flamme, bei Temperaturen oberhalb von 200 °C in die Oxide umwandelt.
3. Verwendung der nanoskaligen pyrogen hergestellten Oxide und/oder Mischoxide von Metallen und/oder Metalloiden als Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dispersionen, als Poliermaterial zum Polieren vom Metall- und/oder Siliziumscheiben in der Elektroindustrie (CMP-Anwendung), als keramischer Grundstoff, in der Kosmetikindustrie, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, in der Lackindustrie, als Farbpigment, als Wärmedämmmaterial, als Antiblocking-Mittel.
4. Pyrogen herstelltes Zirkonoxid mit einem Chlorid-Gehalt von weniger als 0,05 Gew.-%.
5. Pyrogen herstelltes amorphes Aluminiumoxid.
6. Pyrogen herstelltes alpha Aluminiumoxid.
7. Pyrogen herstelltes Titandioxid mit Rutil-Struktur.
8. Pyrogen herstelltes amorphes Titandioxid.
9. Verfahren gemäß Anspruch 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** geeignete metallorganische und/oder metalloidorganische Verbindungen in flüssiger Form als sehr fein verteiltes Spray einem Hochtemperatur-Reaktionsraum zugeführt werden, in dem Hochtemperatur-Reaktionsraum, der vorzugsweise als geschlossenes Strömungsrohr ausgebildet ist, bei Temperaturen oberhalb von 200 °C die Partikelbildung erfolgt, wobei als Trägergas dem Hochtemperatur-Reaktionsraum inerte oder reaktive Gase zusätzlich zugeführt werden und die Gewinnung der Pulver durch bekannte Methoden der Gas-Feststofftrennung mittels Filter, Zyklon, Wäscher oder anderen geeigneten Abscheidern erfolgt.
10. Verfahren gemäß Anspruch 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Edukte metalloid- und/oder metallorganische Reinstoffe sind oder beliebige Mischungen derselben darstellen oder als Lösungen in organischen Lösungsmitteln oder als wässrige Lösung zum Einsatz kommen.

**EP 1 142 830 A1**

**11.** Verfahren gemäss Anspruch 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tropfenerzeugung durch Verwendung mindestens einer Einstoffdüse mit Drücken bis zu 10000 bar erfolgt:

**5 12.** Verfahren gemäss Anspruch 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tropfenerzeugung durch Verwendung einer oder mehrerer Zweistoffdüsen erfolgt, wobei das bei der Zweistoffzerstäubung eingesetzte Gas reaktiv oder inert sein kann.

**10**

**15**

**20**

**25**

**30**

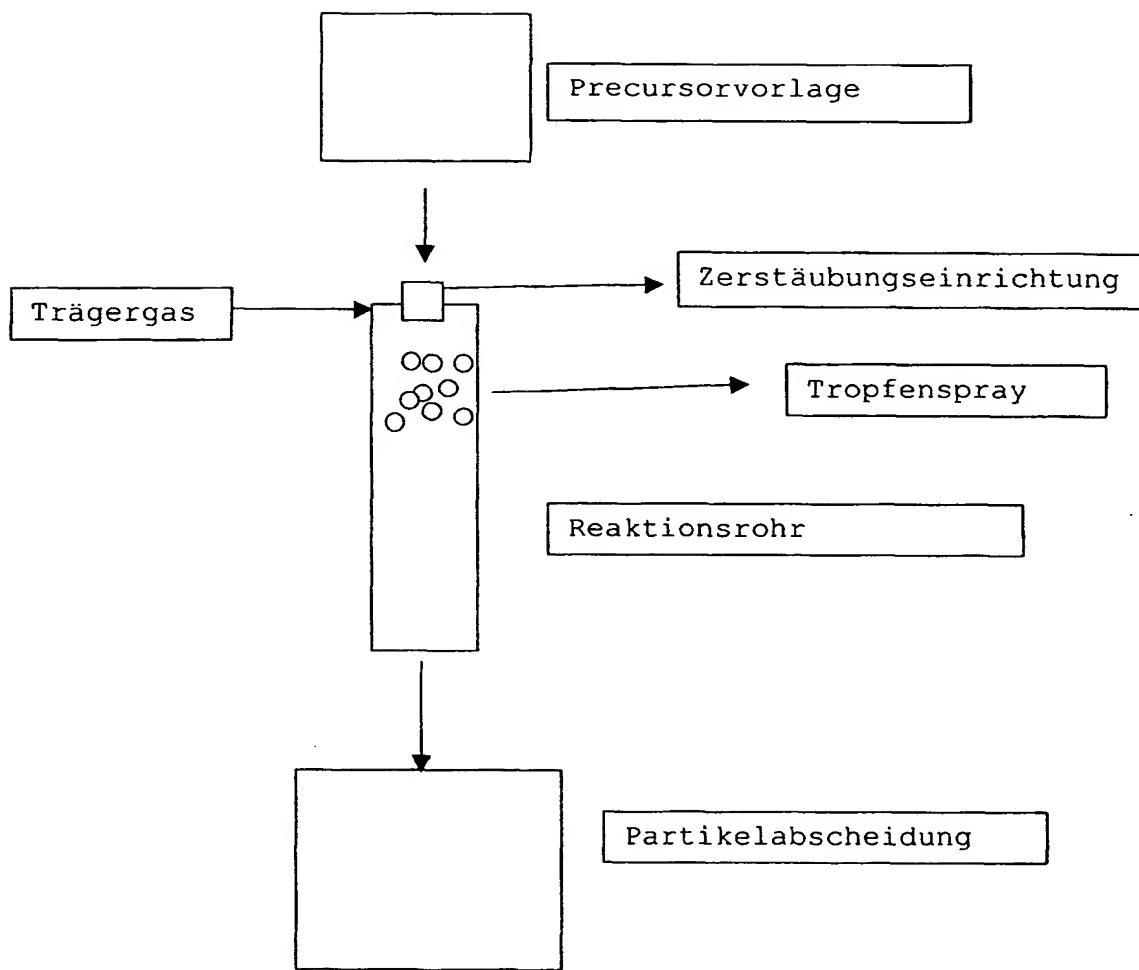
**35**

**40**

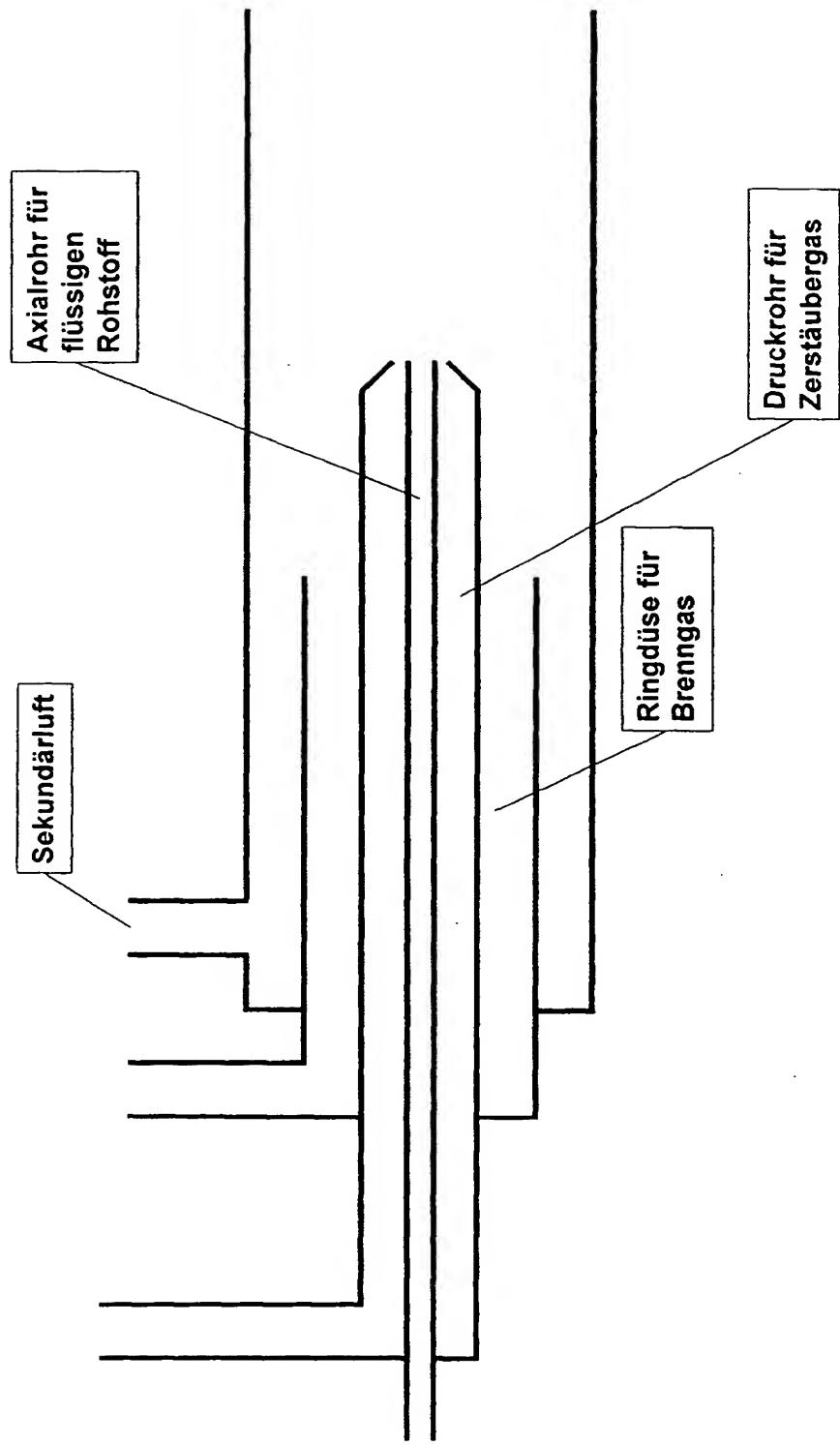
**45**

**50**

**55**



Figur 1



Figur 2



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 7237

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EVEREST D A ET AL: "PREPARATION OF ULTRAFINE ALUMINA POWDERS BY PLASMA EVAPORATION" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, GB, CHAPMAN AND HALL LTD, Bd. 6, 1971, Seiten 218-224, XP000575150 ISSN: 0022-2461 * das ganze Dokument *	1,3	C01B13/34 C01G25/02 C01G23/07 C01F7/30
X	US 5 672 230 A (PARK HEUNG-SOO ET AL) 30. September 1997 (1997-09-30)	1,3	
A	* Ansprüche; Beispiele 6,7 *	2	
X	US 5 958 361 A (TREADWELL DAVID R ET AL) 28. September 1999 (1999-09-28) * das ganze Dokument *	2-4,9-12	
X	WO 94 26657 A (PHYSICAL SCIENCES INC ;UNIV BROWN RES FOUND (US)) 24. November 1994 (1994-11-24) * das ganze Dokument *	2,4,9,12	
A	US 5 911 967 A (RUTHNER MICHAEL J) 15. Juni 1999 (1999-06-15)		CO1B CO1G CO1F
A	EP 0 609 533 A (DEGUSSA) 10. August 1994 (1994-08-10)		
X	US 5 061 474 A (KLEINSCHMIT PETER ET AL) 29. Oktober 1991 (1991-10-29) * Anspruch 4 *	5	
X	EP 0 395 925 A (DEGUSSA) 7. November 1990 (1990-11-07) * das ganze Dokument *	6	
		-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchendort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	20. November 2000	Zalm, W	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**GEBÜHRENPLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE**

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:
- Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG**

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

- Alle weiteren Recherchengebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
- Nur ein Teil der weiteren Recherchengebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchengebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:
- Keine der weiteren Recherchengebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 7237

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 355 481 A (DEGUSSA) 28. Februar 1990 (1990-02-28) * das ganze Dokument *	6	
X	US 3 725 526 A (PIERI G ET AL) 3. April 1973 (1973-04-03) * Spalte 6, Zeile 63 - Spalte 7, Zeile 10 *	7	
X	US 5 204 083 A (MAGYAR JOHN C ET AL) 20. April 1993 (1993-04-20) * das ganze Dokument *	7	
X	GB 791 657 A (BRITISH TITAN PRODUCTS COMPANY) * das ganze Dokument *	7	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199433 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1994-269333 XP002153250 & JP 06 199633 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 19. Juli 1994 (1994-07-19) * Zusammenfassung *	8	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198933 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E32, AN 1989-237675 XP002153251 & JP 01 172296 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 7. Juli 1989 (1989-07-07) * Zusammenfassung *	8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	20. November 2000	Zalm, W	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	O : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		



Europäisches  
Patentamt

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT  
DER ERFINDUNG  
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 7237

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-4, 9-12

Nanoskalige Oxidpulver mit niedrigem Gesamchloridgehalt,  
Verfahren zur deren Herstellung und ihre Verwendung

2. Ansprüche: 5, 6

Pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid

3. Ansprüche: 7, 8

Pyrogen hergestelltes Titaniumoxid

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 7237

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

20-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5672230	A	30-09-1997	JP	8306654 A	22-11-1996
US 5958361	A	28-09-1999	US	5614596 A	25-03-1997
			US	5418298 A	23-05-1995
			AU	6446294 A	11-10-1994
			WO	9421712 A	29-09-1994
WO 9426657	A	24-11-1994	US	5447708 A	05-09-1995
			AU	6909694 A	12-12-1994
			CA	2160367 A	24-11-1994
			DE	69402416 D	07-05-1997
			DE	69402416 T	27-11-1997
			EP	0697995 A	28-02-1996
			JP	8510203 T	29-10-1996
			US	5599511 A	04-02-1997
US 5911967	A	15-06-1999	EP	0850881 A	01-07-1998
			CA	2226428 A	27-06-1998
EP 0609533	A	10-08-1994	DE	4302896 A	04-08-1994
			AU	673215 B	31-10-1996
			AU	5483394 A	04-08-1994
			DE	59301962 D	25-04-1996
			JP	2749508 B	13-05-1998
			JP	6279026 A	04-10-1994
US 5061474	A	29-10-1991	DE	3838675 A	17-05-1990
			DE	58901691 D	23-07-1992
			EP	0369122 A	23-05-1990
			JP	2188423 A	24-07-1990
EP 0395925	A	07-11-1990	DE	4009299 A	25-10-1990
			DD	293799 A	12-09-1991
			JP	3080106 A	04-04-1991
EP 0355481	A	28-02-1990	DE	3827898 A	22-02-1990
			JP	2111626 A	24-04-1990
US 3725526	A	03-04-1973	BE	755089 A	22-02-1971
			CA	947948 A	28-05-1974
			DE	2041150 A	04-03-1971
			ES	382856 A	16-04-1973
			FI	50961 B	31-05-1976
			FR	2058990 A	28-05-1971
			GB	1303894 A	24-01-1973
			JP	49014639 B	09-04-1974

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 7237

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3725526 A		NL 7012136 A NO 130311 B YU 210570 A ZA 7005683 A	23-02-1971 12-08-1974 25-02-1982 28-04-1971
US 5204083 A	20-04-1993	AT 94153 T AU 612862 B AU 3744989 A BR 8907446 A CA 1329966 A CN 1037876 A, B DE 68909044 D DE 68909044 T EP 0416015 A ES 2011190 A FI 96306 B IN 171911 A JP 6060018 B JP 3504373 T KR 9701826 B MX 170702 B NO 301470 B PH 26327 A RU 2049099 C WO 8911450 A ZA 8808738 A	15-09-1993 18-07-1991 12-12-1989 21-05-1991 07-06-1994 13-12-1989 14-10-1993 05-01-1994 13-03-1991 16-12-1989 29-02-1996 06-02-1993 10-08-1994 26-09-1991 17-02-1997 08-09-1993 03-11-1997 29-04-1992 27-11-1995 30-11-1989 25-07-1990
GB 791657 A		KEINE	
JP 6199633 A	19-07-1994	KEINE	
JP 1172296 A	07-07-1989	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82